Schließlich liefert die stöchiometrische Umsetzung von *(1)* mit $ZnCl_2$, das erwartungsgemäß die Carben-Zwischenstufe *(B)* nicht zu stabilisieren vermag, nach Gl. (3, d) quantitativ Dichlorobis(2-oxazolin)zink(II).

*Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)palladium(II)-dijodid (4c):*

Zur Suspension von $PdJ_2$ in wenig Aceton oder Methylenchlorid gibt man unter Rühren *(1)* im Molverhältnis 1:4. Es entsteht eine gelbe Lösung, aus der nach wenigen Sekunden weißes *(4c)* analysenrein ausfällt. Nach Waschen mit Aceton und Äther wird am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute praktisch 100%.

Eingegangen am 4. Februar,
in veränderter Form am 21. Februar 1974 [Z 42]

[1] *I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer* u. *K. Offermann*, Angew. Chem. 77, 492 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. *4*, 472 (1965).

[2] Vgl.: *U. Schöllkopf* u. *R. Jentsch*, Angew. Chem. *85*, 355 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. *12*, 323 (1973).

[3] *J. Chatt, R. L. Richards* u. *G. H. D. Royston*, J. C. S. Dalton *1973*, 1433.

[4] *E. M. Badley, J. Chatt* u. *R. L. Richards*, J. Chem. Soc. *A 1971*, 21; *B. Crociani, T. Boschi* u. *U. Belluco*, Inorg. Chem. 9, 2021 (1970).

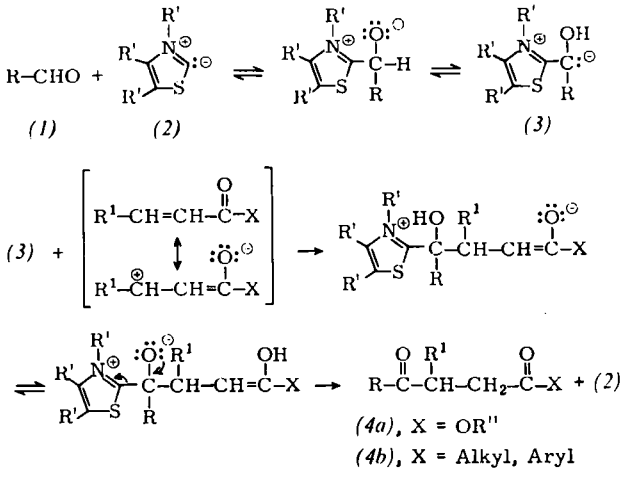
[5] *T. Saegusa* u. *Y. Ito* in *I. Ugi*: Isonitrile Chemistry, Academic Press, New York 1971, S. 69.

## Addition aliphatischer Aldehyde an aktivierte Doppelbindungen[1]

Von *Hermann Stetter* und *Heinrich Kuhlmann*[*]

Aromatische und heterocyclische Aldehyde können unter Cyanidionen-Katalyse an α,β-ungesättigte Nitrile, Ester und Ketone addiert werden. Infolge der starken Basizität der Cyanide lassen sich aliphatische Aldehyde unter diesen Bedingungen jedoch nicht einsetzen.

Wir fanden, daß bei Verwendung von Thiazolium-Salzen, deren katalytische Wirksamkeit bei der Bildung von Acyloinen bekannt ist[2], unter Zusatz von Basen sowohl aromatische und heterocyclische Aldehyde als auch aliphatische Aldehyde *(1)* an α,β-ungesättigte Nitrile, Carbonsäureester und Ketone addiert werden können. Es entstehen γ-Ketonitrile, γ-Ketocarbonsäureester *(4a)* bzw. γ-Diketone *(4b)*. Der Reaktionsverlauf unterscheidet sich von dem früher angegebenen[3] nur durch die Bildungsweise des intermediären Carbanions *(3)*.




[*] Prof. Dr. H. Stetter und Dipl.-Chem. H. Kuhlmann
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1

Tabelle 1. Beispiele für die Reaktion von Aldehyden mit α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen oder Nitrilen.

$R{-}CHO + R^1{-}CH{=}CH{-}R^2 \rightarrow R{-}CO{-}CHR^1{-}CH_2{-}R^2$

| R | $R^1$ | $R^2$ | Ausb. [%] | Kp [°C/Torr] Fp [°C] | Lit. |
|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ | H | $COCH_3$ | 50 | 185–192/760 [a] | [4] |
| $CH_3$ | H | C≡N | 30 | 100–103/12 [b] | [6] |
| n-$C_3H_7$ | H | $COCH_3$ | 62 | 45–48/0.2 | |
| n-$C_3H_7$ | $C_6H_5$ | $COC_6H_5$ | 60 | 158–164/0.2 | |
| n-$C_3H_7$ | $C_6H_5$ | $COCH_3$ | 40 | 95–100/0.2 | |
| α-Furyl | H | C≡N | 60 | 104–105/0.35<br>77–78 | [8] |
| α-Furyl | H | $COOC_2H_5$ | 38 | 115–120/0.5<br>52–53 | [8] |
| $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | $COC_6H_5$ | 75 | 124–126 | [9] |

[a] Dioxim: Fp = 134–135°C [5].
[b] 4-Nitrophenylhydrazon: Fp = 178–179°C [7].

Die Reaktion kann in polaren Lösungsmitteln, z. B. Alkoholen, Dimethylformamid, Wasser und entsprechenden Gemischen durchgeführt werden. Bei den Beispielen in Tabelle 1 wurden folgende Reaktionsbedingungen angewendet:

Eine Lösung von 1 mol Aldehyd *(1)*, ca. 0.1 mol Thiazolium-Salz (z. B. 3-Benzyl-5-(2-hydroxyäthyl)-4-methyl-thiazoliumchlorid oder 3-Äthyl-5-(2-hydroxyäthyl)-4-methyl-thiazoliumbromid), 0.2 mol Triäthylamin oder ähnlichen Basen und 1 mol der α,β-ungesättigten Verbindung in 1500 ml Methanol, Äthanol oder Gemischen mit Dimethylformamid oder Wasser werden 24 h unter Stickstoff auf ca. 60–70°C erhitzt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das Produkt fraktionierend destilliert oder umkristallisiert.

Eingegangen am 3. Mai 1974 [Z 35]

[1] 5. Mitteilung über die Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen. – 4. Mitteilung: *H. Stetter* u. *M. Schreckenberg*, Chem. Ber. *107* (1974), im Druck.

[2] *R. Breslow*, J. Amer. Chem. Soc. *80*, 3719 (1958); *U. Tagaki* u. *H. Hara*, J. C. S. Chem. Comm. *1973*, 891.

[3] *H. Stetter* u. *M. Schreckenberg*, Angew. Chem. *85*, 89 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. *12*, 81 (1973).

[4] *K. W. F. Kohlrausch* u. *A. Pongartz*, Ber. Deut. Chem. Ges. *66*, 1355 (1933).

[5] *C. Paal*, Ber. Deut. Chem. Ges. *18*, 59 (1885).

[6] *G. B. Buckley, T. J. Elliott, F. G. Hunt* u. *A. Lowe*, J. Chem. Soc. *1947*, 1505.

[7] *E. O. Leupold* u. *H. Vollmann*, DRP 691621 (1940); I. G. Farbenindustrie.

[8] *E. B. Knott*, J. Chem. Soc. *1947*, 1190.

[9] *A. Smith*, J. Chem. Soc. *57*, 645 (1890).

## Ein neuer einkerniger, in zweiter Sphäre inhomogener Metallo-Komplex in Bis(jodomercurio)hydroxomercurio-oxonium-perchlorat, $[O(HgJ)_2HgOH]ClO_4$[**]

Von *Klaus Köhler, Gerhard Thiele* und *Dietrich Breitinger*[*]

Im Zusammenhang mit Studien an Mercurio-jodonium-Derivaten[1,2] haben wir auch die Struktur einer von *Hayek*[3] als $[Hg(HgJ_2)_2](ClO_4)_2$ formulierten Verbindung röntgenographisch aufgeklärt.

Diese intensiv gelbe Verbindung kristallisiert aus Lösungen von HgO und $HgJ_2$ in 20proz. $HClO_4$ als trapezförmige Plättchen. Ihre kristallographischen Daten wurden mit einem auto-

[*] Prof. Dr. D. Breitinger, Dr. K. Köhler und Prof. Dr. G. Thiele
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Egerlandstraße 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.